

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410094

研究課題名(和文) 等温系における化学運動機関： 動的非線形性に基づく自律運動

研究課題名(英文) Self-propelled motion as a chemical engine in an isothermal system

研究代表者

中田 聡 (Nakata, Satoshi)

広島大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50217741

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：自己駆動モーターは、手の届かない微小空間に物質を輸送したり、選択的かつ局所的に化学反応を起こすために注目されている。しかしながらこれまで研究された自己駆動モーターのほとんどは、応答性や機能は高いものの、単調運動またはランダム運動を示すだけであった。そこで本研究では、自己駆動モーターに非線形性を導入することにより、外部環境に依存してあたかも生き物のように特徴的にふるまう自己駆動モーターを開発することを目的とした。具体的には界面活性分子の非線形性や反応拡散など、分子レベルから非線形性の導入を構築した。

研究成果の概要(英文)：Self-propelled motors have been investigated to transfer materials or attack a local area in a small space. However, most motors indicate monotonic motion or random motion. Therefore, the purpose of this study is the development of novel self-propelled motors which indicate characteristic behaviors like living organisms by introducing nonlinearity such as oscillation, synchronization, bifurcation and so on. Actually, we designed a surfactant molecules and utilization of reaction-diffusion system to enhance the nonlinearity from view point of microscopic level.

研究分野：非平衡系の科学

キーワード：自己駆動系 非線形現象 非平衡系 自己組織化 界面張力差 樟脳 振動現象 分岐

1. 研究開始当初の背景

I. Prigogine (ベルギー)の研究をはじめ、「非平衡系の熱力学」は、自然の事象を静的から動的に捉えることに貢献してきた。その中で「非線形・非平衡」は、生命現象で見られる自発的なリズムの発生やパターン形成など時空間発展現象の基本原則を理解する上で重要な切り口である。このような研究は、国内外において、化学以外に、数学、物理学、生物学、電子工学など様々な分野で進められてきた。一方、ミクロな素子間の協同現象によりマクロレベルに時空間発展する運動系では、境界条件となる膜・界面のダイナミクスの研究が重要になる。de Gennes (仏)は、界面の揺らぎや液滴の自走運動について研究を進めてきたが、これらの多くは、初期条件が非平衡であっても平衡に進行する現象であり、空間的な濡れ勾配に従って単指向的に運動が進行するだけである。ところが、バクテリアのように外部環境に対して特徴的な様相を示す人工系は未だ構築されていない。すなわち、等温条件下、地球資源と環境のバランスの中で、高効率な化学運動エネルギー変換をする生物に相当するエネルギー変換系を、科学技術として人類は作り得ていない。そこで本研究では、生物のエネルギー変換を模倣するとともに、非線形性の導入により、周りの環境や刺激に対して特徴的な様相で応答するシステムを構築する着想に至った。

2. 研究の目的

バクテリアのような微生物は、外界から刺激を受容すると、刺激の情報を知覚し、変形や移動を通して適切な応答を行動で示す走性を持つ。ここでエネルギー変換の駆動力は、膜内外の K^+ と H^+ 濃度勾配、つまり非平衡状態にある化学ポテンシャルである。本研究では、このような微生物の変換機構に学ぶ系として、膜・界面から構成され、界面張力差を駆動力とした自律運動系を取り扱う。そして、反応場の構成物質、空間的異方性、及び反応拡散の速度バランスをパラメータとして、系に非線形性(振動、分岐、履歴等)を導入することにより、運動の様相が時空間発展するモデル実験系を構築するとともに、その機構を解明することを目的とする。特に膜物質間に働く分子間相互作用と、ミクロとマクロを結ぶ階層性のダイナミクスと関連させて解明する。

3. 研究の方法

(1) 自律運動素子と両親媒性物質の会合体形成に依存した自律運動系の運動様相変化

自律運動素子(例:樟脳粒子)の駆動力は、素子周囲の界面張力差 $\Delta\gamma = \gamma - \gamma_s$ (γ : 系の界面張力, γ_s : 自律運動素子の界面張力)に依存する。ここで、濃度 C と γ の関係が単調減少を示す両親媒性分子が界面に吸着している場合、その分子濃度に依存して、 $\Delta\gamma > 0$ で連

続運動、 $\Delta\gamma < 0$ で停止を示す。ところが水溶性の高い両親媒性物質(例:SDS)については、 $\Delta\gamma \sim 0$ で間欠運動、更に臨界ミセル濃度以上で連続運動が再発現することを見出した。これは、樟脳分子と両親媒性分子間の相互作用による局所的な界面張力低下によるものと考察したが、決定的な実験的証拠はなかった。そこで本研究では、樟脳分子と両親媒性分子間の相互作用を分光学的に解明する。まず、SDS と樟脳の混合溶液の ^{13}C NMR を測定し、SDS ミセルに取り込まれた樟脳分子(特にカルボニル炭素)の電子密度を測定する。次に、ESI-MS(連携研究者の泉俊輔(広島大)により協力)により樟脳分子と SDS 分子の会合体の質量を測定する。上記の測定により、間欠運動のトリガーとなる閾値濃度における SDS-樟脳分子会合体の状態とその生成速度を解明する。

(2) 両親媒性単分子膜の物性に依存した特徴的な運動様相と分子レベルからの解明

$C-\gamma$ 曲線に極小と極大値を持つ、*N*-acyl-*p*-nitroaniline (C_n ANA)とその誘導体を合成し、両親媒性単分子膜として使用する。つまり界面自由エネルギーの極小値近傍で自己駆動素子が往復運動する。このように、 $C-\gamma$ 曲線、すなわち両親媒性物質の化学構造に依存した運動様相を示す、非線形性を持つ自律運動素子を構築する。次に C_n ANA 単分子膜に対する分光測定により、往復運動等、特徴的な自律運動の発現機構を解明する。具体的には、 C_n ANA 累積膜の FTIR 測定により、分子内カルボニル基とアミノ基の伸縮振動のピークから、他の C_n ANA 分子との分子間水素結合を確認する。また C_n ANA 累積膜の紫外可視吸収スペクトル測定により、310 nm 付近のニトロフェニル基の吸収を指標として、分子膜間の $\pi\pi$ stacking の存在を確認する。また原子間力顕微鏡により、膜濃度に依存した C_n ANA 単分子膜の分布状態を観察し、 $C-\gamma$ 曲線と運動様相の関係を分子レベルで解明する。

(3) 化学反応と結合した自律運動素子の運動モードスイッチング

樟脳以外の自己駆動粒子(樟脳酸、フェナントロリン、又は *p*-ベンゾキノン(BQ))と水相中の化学物質(塩基、金属イオン、還元剤)との反応系で、水相中の物質濃度に依存して、運動様相が特徴的にスイッチングすることを実験的・理論的に報告した。その中で BQ は界面張力を低下させ、運動の駆動力になるのに対して、BQ の還元により生成されるハイドロキノン(HQ)は、水溶性が高いために界面張力は低下せず駆動力にならないことから、BQ の還元反応を利用して運動様相を制御することが可能である。

本研究ではまず BQ/HQ 系の電気化学的可逆性を利用して、運動様相を電気化学的に制御する系を構築する。具体的には HQ 水溶液を水相とし、BQ 固体又は PDMS 相を電極と接合させて自律運動素子とし、対電極を水相

底面に設置して電圧制御する。電圧印加しない場合は連続運動、電圧印加により BQ / HQ が進行する場合は運動抑制、逆に HQ / BQ では素子に BQ が供給され持続的な系になる。次に、NADP⁺の酵素反応と BQ との結合による NADPH の再生系について、化学反応による BQ の再生系を構築する。BQ / HQ 系は生体内反応のモデル反応としても知られており、物質輸送を伴う電子伝達系のモデル実験系にする。

(4) 階層化により履歴を持つ自律運動系の構築

円環状水路上で単指向に運動する間欠樟脳船の履歴現象を研究する。1 回の間欠運動の停止時間は船のサイズに、移動距離は船の重さと表面張力差にそれぞれ依存する。そこで N 回の間欠運動で約 1 周する系を作成すると、停止時に水相に溶解した樟脳分子による局所的な表面張力低下のために、周回ごとに等間隔に N か所の同じ場所で停止する履歴現象が生じると推測される。具体的には、水路径、水位、1 回の移動距離、及び間欠周期依存性について実験し、樟脳分子の空間分布と局所的表面張力の測定により、同じ場所に停止させる制御機構と一周あたりの停止数 N の決定機構を解明し、自律運動素子と場（水路の大きさや駆動力分子濃度）の階層化により創出される「履歴」を持つ新規な自律運動系を構築する。運動や流れの解析は、連携研究者の北畑裕之（千葉大）の支援を受ける。

以上のように、時空間発展するマイクロな自律運動素子と運動を制御する膜や反応の分子レベルからの構築と、水相 表面 自律運動素子の階層構造によって発現する運動様相とスイッチングする系を構築する。

4. 研究成果

(1) 自己駆動体として水面に浮かべる OHP フィルムの下に樟脳円板を接着し、円板の位置を変えて、自己駆動系の非対称による運動モード分岐について実験した。その結果、連続運動 間欠運動モード分岐以外に、多重周期振動や往復運動（対称系）等の運動が発現することを見出した。また振動運動する条件を解明するために、蛍光試薬による観測を行ったところ、若干の樟脳分子の漏れによる対流発現が運動を加速することを見出した。

(2) 酸塩基反応と結合した運動様相発現について実験を行ったところ、円環水溶液場で振動運動する樟脳酸円板は、同じ位置に停止せずに周回することを見出した。これは樟脳系で同じ位置に停止する結果と相反する結果であり、停止位置に反応する分子が存在しないことが原因であるものと判明した。

(3) 複数の自己駆動系による群れの運動形成について、システムを単純化するために、対称な樟脳円板を 2 個、円環水路に浮かべ、数密度を変えるために水路長を変化させて実験した。その結果、対称反転振動、並進運動、並進振動、クラスター等、複数の運動モ

ードが発現し、水路長に依存して出現確率が変化した。これらの結果について運動方程式と反応拡散方程式から構成された数理モデルで計算したところ、実験と同様の結果が再現され、数理科学的に運動モード発現と分岐機構が明らかになった。これらの結果から、複数個の自己駆動体を並べなくても、2 個の自己駆動体で全体像を理解できると考えられる。

(4) 膜界面の化学応答を分子レベルから解明するために、単分子膜やリポソームなど人工膜を用いた実験を行うとともに、物理化学的な解明を行った。その結果、構造がよく似たポリオール化学構造に対してリン脂質膜が特異的な応答を示し、FTIR や DSC 測定によりその特異的な相互作用が解明された。

(5) 2 個のケモメカニカルな自励振動系を結合した場合の同調現象を解明する実験を行った。その結果、化学反応と力学的な応答が同調現象を起こすためにこの 2 つがフィードバックが反映されることを見出した。またこれらの実験系に基づいて構築された数理モデルによっても、実験結果と同様の結果が定性的に再現され、実験系の解明や新たな実験系への示唆に寄与するものとなった。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕(計 5 件)

1. S. Nakata, M. Yoshii, Y. Matsuda, N. J. Suematsu, “Characteristic oscillatory motion of a camphor boat sensitive to physicochemical environment”, *Chaos*, **25**, 064610-1-6, 2015, 査読有.

2. S. Nakata, M. Nagayama, H. Kitahata, N. J. Suematsu, T. Hasegawa, “Physicochemical design and analysis of self-propelled objects that are characteristically sensitive to environments”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17**, 10326—10338, 2015, 査読有.

3. K. Nishi, K. Wakai, T. Ueda, M. Yoshii, Y. S. Ikura, H. Nishimori, S. Nakata, M. Nagayama, “Bifurcation phenomena of two self-propelled camphor disks on an annular field depending on system length”, *Physical Review E*, **92**, 022910-1-10, 2015, 査読有.

4. S. Nakata, A. Deguchi, Y. Seki, M. Furuta, K. Fukuhara, S. Nishihara, K. Inoue, N. Kumazawa, S. Mashiko, S. Fujihira, M. Goto, M. Denda, “Characteristic responses of a phospholipid molecular layer to polyols, polyols”, *Colloids and Surfaces B*, **136**, 594–599, 2015, 査読有.

5. K. Ito, T. Ezaki, S. Suzuki, R. Kobayashi, Y. Hara, S. Nakata, “Synchronization of two self-oscillating gels based on chemo-mechanical coupling”, *The Journal of Physical Chemistry B*, **120**, 2977–2983, 2016, 査読有.

〔学会発表〕(計 14 件)

1. Satoshi Nakata, Pacificchem2015 (Session #165: Self-organization in Chemistry), 2015年12月17-18日、ハワイ(米国) Session organizer .

2. 関陽太, 出口綾乃, 福原幸一, 傳田光洋, 後藤真紀子, 中田聡, 「脂肪酸の炭素鎖構造に依存して異なるリン脂質分子膜の特異的応答」, 日本化学会第96回春季年会, 4B8-26, 2016年3月27日(同志社大学).

3. 山本博也, 中田聡, 山中治, Jerzy Gorecki, 住野豊, 北畑裕之, 末松信彦, 小谷野由紀, 「場の異方性に依存した特徴的な自己駆動モーター」, 日本化学会96回春季年会, 1E3-17, 2016年3月24日(同志社大学).

4. 松田唯, 末松信彦, 北畑裕之, 井倉弓彦, 中田聡, 「樟脳粒子グループによる時空間パターン」, 日本化学会96回春季年会, 1E3-15, 2016年3月24日(同志社大学).

5. 末松信彦, 中田聡, 「化学反応波列の時空間パターン」, 日本化学会96回春季年会, 1E3-26, 2016年3月24日(同志社大学).

6. 関陽太, 出口綾乃, 福原幸一, 中田聡, 「不飽和度が異なる脂肪酸に対するリン脂質膜の特異的応答」, 第66回コロイドおよび界面化学討論会, 2E06, 2015年9月11日(鹿児島大学).

7. 曾我部芳美, 中田聡, 田中晋平, 萱原克彦, 「界面活性剤水溶液上で2種類の往復運動するサリチル酸ブチル液滴」, 第66回コロイドおよび界面化学討論会, 1E08, 2015年9月10日(鹿児島大学).

8. 中田聡, 田中晋平, 長山雅晴, 「自己駆動系で作るリズムと秩序」, 日本応用数理学会2015年年会, 2015年9月11日(金沢大学).

9. Miyu Yoshii, Yui Matsuda, Nobuhiko Suematsu, Satoshi Nakata, "Characteristic motion and mode-bifurcation of a self-propelled motor on water depending on the physico-chemical environment", Pacificchem2015, PHYS1064, 2015年12月17日, (Hawaii, USA).

10. Ayano Deguchi, Yota Seki, Koichi Fukuhara, Noriyuki Kumazawa, Satoshi Nakata, "Dynamic responses of an amphiphilic molecular layer to chemical stimuli", Pacificchem2015, PHYS1063, 2015年12月17日 (Hawaii, USA).

11. 萱原克彦, 出口綾乃, 曾我部芳美, 田中晋平, 中田聡, 「間欠的に水面滑走する2成分混合油滴」, 日本化学会中国四国支部大会, 14P01, 2015年11月14日(岡山大学).

12. 野村美生, 山本博也, 中田聡, 「自己駆動する酵素モーターの振動運動」, 日本化学会中国四国支部大会, 14P03, 2015年11月14日(岡山大学).

13. 出口綾乃, 関陽太, 福原幸一, 中田聡, 「ポリオールの構造に依存したリン脂質液体膜の特異的応答」, 日本化学会中国四国支部大会, 14SB03, 2015年11月14日(岡山大学).

14. 吉井美優, 末松信彦, 中田聡, 「振動運動する樟脳船の周期の温度依存性」, 日本化学会中国四国支部大会, 14SB04, 2015年11月

14日(岡山大学).

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等

http://www.mls.sci.hiroshima-u.ac.jp/bukkan/index_j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中田 聡 (NAKATA SATOSHI)
広島大学・理学研究科・教授
研究者番号: 50217741

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

・北畑裕之 (KITAHATA HIROYUKI)
千葉大学・理学研究科・准教授
研究者番号: 20378532
・泉俊輔 (IZUMI SHUNSUKE)
広島大学・理学研究科・教授
研究者番号: 90203116